

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-031559

(43)Date of publication of application : 01.02.1989

(51)Int.Cl. B22D 11/06  
 B22D 11/00  
 B22D 11/06  
 B22F 9/04  
 C22C 33/00  
 C22C 33/02  
 H01F 1/08

(21)Application number : 62-184698

(71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 25.07.1987

(72)Inventor : SATO TADAKUNI

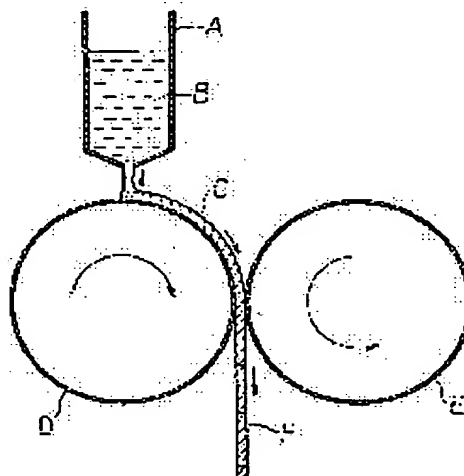
(54) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING RAPIDLY COOLED ALLOY STRIP FROM LIQUID AND PRODUCTION OF RARE EARTH GROUP MAGNET USING RAPIDLY COOLED ALLOY STRIP FROM LIQUID

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve magnet characteristic by forming an alloy strip rapidly forced-cooling one side face thereof with one side of cooling roll, forced-cooling the free surface of the strip with the other side of cooling roll and high orientating crystal grain.

CONSTITUTION: The nozzle A injecting molten alloy B for rare earth group magnet is arranged and also, the cooling rolls D, E are arranged downward to mutually rotate to reverse direction.

The molten alloy B is injected to the one side of the roll D from the nozzle A and the alloy strip C cooled at one side surface is formed. Successively, the free surface of the strip C is further forcedly cooled with the faced roll E. By this method, as coolings in mutually facing surfaces are executed as sliding during cooling process of the alloy strip C, the fine crystal structure having high crystal orientation is obtd. By crushing this strip C, the formation under magnetic field is executed, to obtain anisotropic magnet. As the high crystal orientation is formed, the magnetic characteristic is improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭64-31559

⑫ Int.Cl.

B 22 D 11/06  
11/00  
11/06  
B 22 F 9/04  
C 22 C 33/00  
33/02  
H 01 F 1/08

識別記号

3 6 0  
3 3 0

庁内整理番号

A-6735-4E  
A-7516-4E  
B-6735-4E  
E-7141-4K  
8417-4K  
J-7511-4K  
B-7354-5E

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 液体急冷合金薄帯の製造方法及び液体急冷合金薄帯製造装置及び液体急冷合金薄帯を用いた希土類磁石の製造方法

⑮ 特 願 昭62-184698

⑯ 出 願 昭62(1987)7月25日

⑰ 発 明 者 佐 藤 忠 邦 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社  
内

⑱ 出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

明 細 書

# 1. 発明の名称

液体急冷合金薄帯の製造方法及び液体急冷合金薄帯製造装置及び液体急冷合金薄帯を用いた希土類磁石の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 噴射された合金溶湯を強制冷却して液体急冷合金薄帯を形成する合金溶湯冷却工程を有する液体急冷合金薄帯の製造方法において、前記合金溶湯冷却工程は、前記噴射された合金溶湯を強制冷却して、強制急冷された片面と該片面に対向する自由面とを有する片面急冷の液体急冷合金薄帯を形成した後、該片面急冷の液体急冷合金薄帯の前記自由面を強制冷却して、液体急冷合金薄帯の両面近傍に結晶粒子を高度に配向させることを特徴する液体急冷合金薄帯の製造方法。

2. 合金溶湯を噴射するノズルと、互いに逆回転し離間して配された第1および第2の冷却ロー

ルとを有し、該第1の冷却ローは、前記ノズルから噴出した合金溶湯を受けて強制急冷し、強制急冷された片面と該片面に対向する自由面とを有する片面急冷の液体急冷合金薄帯を形成し、前記第2の冷却ローは、前記片面急冷の液体急冷合金薄帯のうちの前記自由面を強制冷却し、液体急冷合金薄帯の両面近傍の結晶粒子を高度に配向させることを特徴する液体急冷合金薄帯製造装置。

3. Nd, Fe, Bを主成分として含有する $R_2T_{14}B$ 系(ここで、RはY及び希土類元素、Tは遷移金属を表す。)の液体急冷合金薄帯を用いた希土類磁石の製造方法において、噴射された $R_2T_{14}B$ 系合金溶湯を強制冷却して、強制急冷された片面と該片面に対向する自由面とを有する片面急冷の液体急冷合金薄帯を形成した後、該片面急冷の液体急冷合金薄帯の前記自由面を強制冷却して、両面近傍の結晶粒子を高度に配向させ液体急冷合金薄帯の粉末を磁場成形後、焼結することによって希土類磁石の製造方法。

以下余白

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、液体急冷合金薄帯の結晶粒子の配向の改善と、Nd・Fe・B系永久磁石を代表とする希土類金属(R)と遷移金属(T)とホウ素(B)とを主成分としてなる $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物磁石の製法であって、特に微細な結晶粒を含有する液体急冷合金粉末を使用した希土類磁石の磁気特性の改善に関するものである。

## 〔従来の技術〕

R・Fe・B系磁石の製造方法については、2つの方法に大別される。ひとつは、溶解している合金を超急冷させる際に、適度に析出した微細結晶粒(一般には $0.05\mu m$ 程度)を含むように冷却速度を調整して得られた超急冷微細結晶化薄帯を作製した後、これを高分子樹脂と複合化したり、あるいは高温中で一軸方向に加圧成形して得られる液体急冷型磁石である。

一方は、溶解して得られる大きな結晶粒(通常約 $30\mu m$ 以上)からなる磁石合金のインゴットを

できるものであり、従来、良好な磁石特性が得られるとされてきていた $0.05\mu m$ 程度の微細な結晶粒を含んだ急冷合金薄帯は、 $20m/sec$ 前後のロール速度となる極めて制限された範囲で得られるという報告もなされている。この急冷合金薄帯を目的に応じて粉砕した後、磁石化している。この製法では磁石の異方性化が極めて低いため、工業的には高い磁石特性が得られないとされてきていた。

これに対し、本発明者は、種々実験を重ねた結果、微細な結晶粒子を含有している液体急冷合金薄帯を作製する際に、合金薄帯の厚さを適度な範囲に限定することにより、結晶粒が配向した合金薄帯の得られることを発見している。

すなわち、片ロール法では合金薄帯の厚さが $20\mu m \sim 500\mu m$ の範囲であり、双ロール法では合金薄帯の厚さが $30\mu m \sim 1000\mu m$ の範囲が有用な厚さとするものである。ここで、下限の厚さは結晶粒の配向によって規定されるものであり、それ以下では、結晶粒の配向が不十分であるため、

微粉砕し、磁場中成形後、焼結して製造される焼結型磁石である。この製法は、前者に比べ高いBrが得られるので、高磁石特性を得るのに適している。

本発明は、液体急冷型磁石に関係している。一般には、液体急冷型磁石は、成形用粉末粒子が異方性を有していない多結晶体であるために、磁場中成形等による異方性化が困難であり、高い磁石特性は得られないとされてきていた。そのため、高い磁石特性を得ようとする場合には、粉末を高温中で一軸方向に加圧変形し、異方性を付与していた。この製法では設備が大がかりで高価なものとなり、工業的には極めて不利なものとになっていた。

一般に、液体急冷磁石に用いる合金粉末は、Ar等の不活性雰囲気中で、高周波加熱等によって溶解した合金を、高速度で回転しているFeやCo製ロールに噴射し、厚さ $10\mu m$ 程度の合金薄帯を粗粉砕して得ている。このロールの回転数等を制御することにより、溶解した合金の冷却速度が制御

磁石特性の向上が小さくなっている。一方、上限は、合金薄帯の金属組織状態で規定されるものであり、それ以上の厚さでは、結晶粒の成長が顕著となり、インゴットからでも得られるような組織も含有し、その効果が不明瞭となるためである。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、液体急冷合金薄帯を片ロール法にて作製した場合、析出している結晶粒と配向との関係は、概ね次の様になっている。

結晶粒径が $5\mu m$ 以下で析出している状態では、急冷薄帯面と平行な方向に結晶の。面が配向する。一方、更に結晶粒が成長した柱状の組織状態では、急冷薄帯面と直角な方向に結晶の。面が配向する。

一般に、ロールによる強制急冷法では、ロール面近傍が最も微細な結晶状態となり、例えば片ロール法においては、薄帯の厚さが $50 \sim 100\mu m$ 程度になると、針状の結晶粒が明らかに認められるようになり、ロール面近傍の薄帯に比べ、自由面近傍の薄帯は、明かに高い結晶配向度を有している。

このため、片ロール法においては、強制冷却面が一面であるため、熱伝導により、金属組織の制御は、薄帯の厚さが増すに従い困難となる欠点がある。

また、双ロール法では、片ロール法に比べ厚い薄帯でも金属組織の制御が可能となるが、ロール面近傍での低配向度部分が増加するため、低い磁石特性となる欠点がある。

そこで本発明の技術的課題は上記欠点に鑑み、片ロール法に比べより厚い合金薄帯であっても、ロール面近傍の薄帯における低配向度部分の発生をなくし、微細な結晶粒子を高度に配向させる液体急冷合金薄帯の製造方法とその製造装置と、得られた高度に配向した液体急冷合金薄帯を用いる希土類磁石の製造方法を提供するものである。即ち、本発明では、対向している冷却面の冷却開始時期を同一としないことにより、微細な結晶粒子が高度に配向した合金薄帯（薄片）を広い厚さ範囲で作製可能となっている。

本発明者は、合金溶湯の冷却過程において、液

体急冷合金の強制冷却を対向する面で行ない、その強制冷却開始を同一時期としないことにより、更に高い結晶配向を有する微細な結晶からなる合金薄帯をより広い厚さの範囲で作製できることを発見した。本発明における液体急冷合金薄帯の厚さは、 $20\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で有用となっている。

したがって、このより高度に配向した合金薄帯を粉砕した後、磁場中成形することにより、高い異方性磁石が得られる。

本発明は、従来の液体急冷型磁石とは異なる手法を用いており、簡易にして異方性を向上し、磁石特性が著しく向上するものであり、工業上極めて有益となる。

尚、本発明における磁石の組成値としては、希土類金属(R)が $28.0 \sim 65.0\text{ wt}\%$ で有用であり、 $28.0\text{ wt}\%$ 以下では $\text{Hc}$ が著しく低下し、 $65\text{ wt}\%$ 以上ではBrが著しく低くなるために、実用的でない。また、B及びTは、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 化合物の形成に適合した値であれば良いのであって、特に規定しない。

参考までに示しておくが、従来の液体急冷型磁石の磁石特性値は、本発明に最も近い製法であるホットプレス法で、Br 7.9 KG,  $\text{Hc}$  16 KOe,

$(\text{BH})_{\text{max}}$  13.0 M-G-Oe 程度である。

#### 〔実施例〕

本発明の実施例について説明する。

#### －実施例1－

純度 $97\text{ wt}\%$ のNd(残部はCo, Prを主体とする他の希土類元素)、フェロモロン(B純分約 $20\text{ wt}\%$ )及び電解鉄を使用し、希土類元素(R)が $32.0\text{ wt}\%$ 、Bが $1.0\text{ wt}\%$ 、残部Feとなるように、アルゴン雰囲気中で、高周波加熱により溶解し、合金インゴットを得た。

次に、このインゴットを使用して、Ar雰囲気中で高周波加熱により再溶解した後、周速度約 $10\text{ m/sec}$ のFe製ロールに噴射し、幅約 $10\text{ mm}$ 、厚さ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ の液体急冷合金薄帯を作製した。尚、本実施例で使用した液体急冷装置の略図を第1図に示す。

溶解している合金(B)をノズル(A)から噴射し、

冷却ロールⅠ(D)で片面冷却された合金薄帯(C)を、更に冷却ロールⅡ(E)で更にCの自由面を強制冷却することにより、対向した両面から急冷された合金薄帯(F)(薄片状となるものもある。)が得られるようになっている。

また、比較のために、冷却ロールⅡ(E)を使用しない液体急冷法(片ロール法)及び、対向面からの冷却を同時に行なうように冷却ロールⅠ、Ⅱ(D, E)の間に合金溶湯を噴射する液体急冷法(双ロール法)でも行なった。

ここで得られた液体急冷合金は、X線回折により明らかに $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が結晶化していることが確認された。

次に、これらの製法の異なる液体急冷合金の金属組織と、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の配向を、光学顕微鏡とX線回折によって調べた。

薄帯の厚さ方向についての結果を第1表に示す。

ここで、薄帯のロール面とは、ロールによって強制急冷された面であり、自由面とは放冷面を表している。

第 1 表

液体急冷法	金 属 組 織	結 晶 配 向 度*
片ロール法	ロール面～中央部はサブミクロン～約3 $\mu$ mの結晶粒が析出 中央部～自由面は1～5 $\mu$ m、発達した針状の結晶粒の析出(短軸5 $\mu$ m以下、長軸50 $\mu$ m以下)も見られる。	ロール面近傍は殆んど配向していない。 中央部は配向度が向上。 自由面近傍は著しく高い配向度となっている。
双ロール法	サブミクロン～約3 $\mu$ mの結晶粒が析出。	両ロール面近傍は殆んど配向していない。 中央部はやや配向している
本 発 明	前段のロール面～中央部はサブミクロン～約3 $\mu$ mの結晶粒が析出。 中央部～後段のロール面は1～3 $\mu$ mの結晶粒が析出。	前段のロール面近傍は殆んど配向していない。 中央部は配向度が向上。 中央部～後段のロール面近傍は著しく高い配向度となっている。

\* ことでの結晶配向度は、薄帯面に対して平行な面にNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系結晶粒のc面が配列している程度を表す。

本発明によって、微細な結晶粒子がより高度に配向している液体急冷合金が得られている。

上している。一方、双ロール法による原料では、焼結性は同等であるが、配向性が低くなっている。したがって本発明の方が明らかに高い磁石特性を示している。

#### －実施例 3－

実施例1で得たインゴットを使用して、実施例1と同様にして、周速度約2 m/secのF<sub>2</sub>製ロールに噴射し、幅約10 mm、厚さ約500  $\mu$ mの液体急冷合金薄帯を作製した。

X線回折の結果、これらは結晶化していることが確認された。これら合金薄帯の金属組織とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系結晶粒の配向とを調べた結果を第3表に示す。

以下余白

#### －実施例 2－

実施例1で得られた液体急冷合金薄帯をそれぞれ粗砕した後、ボールミルを用いて、平均粒径3  $\mu$ mに微粉砕した。次にこの粉末を20 KOeの磁界中、2 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

この成形体を1000℃の温度で真空中1時間保持した後、Ar中1時間保持し、急冷した。これら焼結体をAr雰囲気中630℃で2時間焼効した。

この焼結体に約30 KOeの磁界を印加して、磁石特性を測定した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

液体急冷法	d (gr/cm <sup>3</sup> )	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (M·G·Oe)
片ロール法	7.20	12.5	11.0	36.0
双ロール法	7.55	11.8	12.0	30.5
本 発 明	7.55	13.1	13.5	40.0

本発明による液体急冷合金を原料として使用すると、片ロール法による原料に比べ、焼結性が向

第 3 表

液体急冷法	金 属 組 織	結 晶 配 向 度
片ロール法	ロール面～約100 $\mu$ m、内部サブミクロン～約5 $\mu$ mの結晶粒が析出 中央部～自由面は発達した針状の結晶粒が析出(短軸10 $\mu$ m以下、長軸100 $\mu$ m以下)	ロール面近傍は薄帯面と平行にc面が明らかに配向。 中央部～自由面は薄帯面と平行にa、b面が著しく配向。 薄帯内部に無配向の状態あり。
双ロール法	サブミクロン～約5 $\mu$ mの結晶粒が析出 前段のロール面～中央部はサブミクロン～約5 $\mu$ mの結晶粒が析出	全体にわたって薄帯面と平行にc面が明らかに配向 前段のロール面近傍は薄帯面と平行にc面が明らかに配向。
本 発 明	中央部～後段のロール面は1～5 $\mu$ mの結晶粒が析出 中央部に針状結晶も見られる。(短軸5 $\mu$ m以下、長軸30 $\mu$ m以下)	中央部～後段のロール面は薄帯面と平行にc面が著しく配向。 薄帯内部に無配向の状態なし。

本発明における製法で、微細な結晶粒子のより

高く配向している合金薄帯が得られている。また片ロール法ではインゴットの金属組織と類似した状態も多量に認められており、本発明の範囲の限界近傍と考えられる。双ロール法及び本発明においては液体急冷法の特徴を現わした微細な金属組織となっている。

#### －実施例 4－

実施例 3 で得られた液体急冷合金薄帯の中でも、液体急冷の特徴を明らかに示した金属組織となっている双ロール法と本発明による方法で作製した合金薄帯を使用して、実施例 2 と同様にし、粉砕、磁場中成形した後、1050℃で焼結し、時効し、磁石特性を測定した。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

液体急冷法	d ( $\mu\text{m}$ )	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (M·G·Oe)
双ロール法	7.58	12.9	11.5	37.5
本 発 明	7.58	14.0	11.5	46.0

形、焼結、時効、磁石特性の測定を行なった。その結果を第 5 表に示す。

第 5 表

液体急冷法	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (M·G·Oe)
双ロール法	11.7	17.5	30.0
本 発 明 法	12.4	17.0	36.5

双ロール法に比べ、本発明による原料製法の方が明らかに高い磁石特性を示している。

#### －実施例 6－

純度 97 wt% の Nd (残部は Ce, Pr を主体とする他の希土類元素)、フェロバロン、電解鉄、電解コバルト及び純度 99.9 wt% 以上のアルミニウムを使用し、実施例 1 と同様にし、R が 40.0 wt%、B が 1.1 wt%、残部が  $\text{Fe}_{77}\cdot\text{Co}_{20}\cdot\text{Al}_3$  となる組成のインゴットを得た。

このインゴットを使用し、実施例 1 と同様にし、周速度が約 2 m/sec のロールに噴射し、幅約

本発明による製法の原料を使用した方が、明らかに高い磁石特性となっている。

#### －実施例 5－

5 wt% の Ce, 15 wt% の Pr, 残部 Nd (ただし、他の希土類元素は Nd として含めた。) からなるセリウムジジウムに対し、5 at% の Dy を置換元素として添加し、フェロバロン、電解鉄を使用し、実施例 1 と同様にし、R (希土類元素) が 35.0 wt%、B が 0.9 wt%、残部 Fe 組成を有するインゴットを得た。

このインゴットを使用し、実施例 1 と同様にし、周速度が約 2 m/sec のロールに噴射し、幅約 10 mm、厚さ約 500  $\mu\text{m}$  の液体急冷合金薄帯を、双ロール法及び実施例 1 で示した本発明法によって作製した。

これらの合金薄帯は明らかに結晶粒が析出しており、薄帯面と平行な方向に結晶 c 面が配向していた。総じて配向度は、双ロール法に比べ、本発明法の方が高くなっていた。

次に、実施例 4 と同様にし、粉砕、磁場中成

10 mm、厚さ約 500  $\mu\text{m}$  の液体急冷合金薄帯を、双ロール法及び実施例 1 で示した本発明法によって作製した。

これらの合金薄帯は明らかに結晶粒が析出しており、薄帯面と平行な方向に結晶 c 面が配向していた。総じて配向度は双ロール法に比べ、本発明法の方が高くなっていた。

次に、実施例 2 と同様にし、粉砕、磁場中成形を行ない、1020℃で焼結した後、650℃で 1 時間時効し、磁石特性を測定した。その結果を第 6 表に示す。

以下余白

第 6 表

液体急冷法	Br (KG)	$\mu$ He (KOe)	$(BH)_{max}$ (M-G-Oe)
双ロール法	10.8	15.0	27.0
本発明法	11.6	14.5	32.5

双ロール法に比べ本発明による原料製法の方が明らかに高い磁石特性を示している。

以上の実施例では、Nd・Fe・B系、Co・Pr・Nd・Dy・Fe・B系、Nd・Fe・Co・Al・B系についてのみ述べたが、Ndの一部をY及び他の希土類金属例えばGd, Tb, Ho等で置換したり、Feの一部を他の遷移金属例えばMn, Cr, Ni等で置換したり、Bの一部をSi, C等の半金属類で置換しても、液体急冷合金の組成がNd, Fe, Bを主な成分の一部としており、また磁石の化合物系で、 $Nd_2Fe_{14}B$ で代表されるような $B_2T_{14}B$ が磁性に寄与しているものであれば、本発明の効果が十分に期待できるものであることは容易に推測できる。

## 〔発明の効果〕

以上の実施例で示されるように、本発明によれば、液体急冷型磁石を製造する際に、

- 1) 合金溶湯の冷却過程において、液体急冷合金の強制冷却を対向する面で行ない、その強制冷却開始を同一時期としないことにより、微細な結晶粒子が高度に配向した合金薄帯が得られている。
- 2) 該合金薄帯を粉砕、磁場中成形、焼結（必要により時効）することにより、高い磁石特性が得られている。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1における本発明の製法の液体急冷装置の略図であって、Aはノズル、Bは合金溶湯、Cは片面急冷の合金薄帯、Dは冷却ロールⅠ（前段）、Eは冷却ロールⅡ（後段）であり、Fは両面急冷の合金薄帯（薄片）である。

代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保



第1図

